

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-217932

(43) 公開日 平成4年(1992)8月7日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 27/00	3 3 0	8827-4H		
B 0 1 J 23/88		X 8017-4G		
27/18		6750-4G		
C 0 7 C 27/14		A 8827-4H		
45/35				

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平3-84563	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月26日	(72) 発明者	川尻 達也 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所 内
(31) 優先権主張番号	特願平2-87355	(72) 発明者	弘中 秀幸 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所 内
(32) 優先日	平2(1990)4月3日	(74) 代理人	弁理士 小田島 平吉 (外1名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製造方法

(57) 【要約】

気相接触酸化反応による不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の改良された製造方法が提供される。この方法は、

(イ) 触媒として、一般式

【化6】 $\text{Mo}, \text{W}, \text{Bi}, \text{Fe}, \text{Al}, \text{B}, \text{C}, \text{D}, \text{O}_2$

で表わされる複合酸化物の複数種の相異なる占有容積を有するものを使用すること、

(ロ) 反応管内に管軸方向に複数個の反応帯を設けること、および

(ハ) 上記触媒を反応管の入口から出口へ向って占有容積が小さくなるように上記反応帯に充填すること、によって特徴づけられる。この方法によれば、ホットスポットの発生を抑制することができる等の効果がもたらされる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固定床多管型反応器を用いてプロピレン、またはイソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造する方法において、

(イ) 触媒として、一般式

【化1】 $\text{Mo}, \text{W}, \text{Bi}, \text{Fe}, \text{A}, \text{B}, \text{C}, \text{D}, \text{O}$

(式中、Moはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはコバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはリン、テルル、ヒ素、ホウ素、ニオブ、アンチモン、スズ、鉛、マンガン、セリウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1種の元素、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、またa、b、c、d、e、f、g、hおよびxはそれぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子数を表し、 $a=2\sim 12$ 、 $b=0\sim 10$ 、 $a+b=12$ としたとき、 $c=0.1\sim 10$ 、 $d=0.1\sim 10$ 、 $e=2\sim 20$ 、 $f=0.005\sim 3$ 、 $g=0\sim 4$ 、 $h=0.5\sim 30$ 、 x =各元素の酸化状態によつて定まる数値、である)で表される複合酸化物の複数種の相異なる占有容積を有するものを使用し、

(ロ) 固定床多管型反応器の各反応管内に管軸方向に複数個の反応帯を設け、

(ハ) 上記の相異なる占有容積を有する複数種の触媒を原料ガス入口側から出口側に向かつて占有容積がより小さくなるように上記の複数個の反応帯に充填する、ことを特徴とする方法。

【請求項2】 プロピレンを気相接触酸化してアクリル酸およびメタクリル酸を製造する請求項(1)に記載の方法。

【請求項3】 イソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物を気相接触酸化してメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する請求項(1)に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の製造方法に関する。更に詳しくは、本発明は、プロピレン、またはイソブチレン、*t*-ブタノール(ターシャリーブタノール)およびメチル-*t*-ブチルエーテル(メチルターシャリーブチルエーテル)から選ばれる少なくとも1種の化合物を、固定床多管型反応器を用いて、分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化することにより、対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸、具体的には、アクリル酸およびア

クリル酸、またはメタクロレインおよびメタクリル酸を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 炭素数3~4のオレフィンを気相接触酸化して対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造するための、モリブデン、ビスマスおよび鉄を含有する複合酸化物触媒はすでに多数提案され、そのうちいくつかは工業的にも使用されている。代表的なものとして、例えば特公昭47-42241号、同47-42242号、同47-22490号、同55-45256号、同57-61011号、同58-23370号、同58-49535号、特開昭53-73488号および同59-31727号各公報記載のものを挙げることができる。

【0003】 しかしながら、これら触媒を用いて不飽和アルデヒド、あるいは不飽和アルデヒドと不飽和酸とを工業的に製造するには種々の問題が生じる。

【0004】 これら問題の一つは、触媒層における局所的な異常高温部(ホットスポット)の発生である。例えば、工業的には目的生成物の生産性を上げることが要求され、この要求をみたすために、一般的には原料オレフィンの濃度を高めたり、あるいは空間速度を高める方法がとられているが、このような高負荷反応条件下では、当該気相接触反応が発熱反応であるため、触媒層にてホットスポットが発生して過度の酸化反応が生じる。また、この場合、ホットスポット部においては過度の発熱によつて触媒の劣化が生じ、最悪の場合には暴走反応を引き起こすこともある。

【0005】 このホットスポットの発生もしくはホットスポット部における蓄熱を抑制するために、低い生産性に甘んじたり、反応管を小径とするなどの対策がとられるが、これらは経済的に考えて有利な方法といえない。

【0006】 そこで、ホットスポット部の触媒を不活性な物質で希釈する方法(特公昭34-9859号、同43-24403号、同53-30688号および特開昭51-127013号各公報参照)、プロピレンあるいはイソブチレンおよび/または*t*-ブタノールの酸化において使用する触媒の形状をリング状とする方法(特公昭62-36739号および同62-36740号各公報参照)などが提案されている。また、プロピレンおよびイソブチレンの酸化反応において反応管内に2個の反応帯を設ける方法(特開昭51-127013号公報参照)、プロピレンの酸化において組成(特にアルカリ金属の種類および/または量)を変えることによつてつくられた種々に制御された活性を有する複数種の触媒を原料ガス入口側より出口側に向かつて活性のより高いものが位置するように反応管軸にそつて分割して充填する方法(特公昭63-38331号公報参照)なども提案されている。

【0007】 しかしながら、触媒を不活性物質で希釈す

3

る方法では、希釈用の不活性物質と触媒とを均一に混合するために非常な努力を要し、また必ずしも均一に混合できないためホットスポットが生じやすく、そのうえ反応管ごとにホットスポット部の位置および温度が異なるといった反応操作上の不都合が生じるため、ホットスポットの抑制法として満足のいく方法といえない。

【0008】形状をリング状にすることによつて触媒の活性をコントロールする方法も高負荷反応条件下、すなわち高い原料濃度や高い空間速度の条件下、ではホットスポットの抑制には充分な方法とはいえない。

【0009】アルカリ金属の種類および/または量を变化させることによつて活性をコントロールする方法は、その添加量が他の成分に比べ非常に少ないことからその添加効果がきわめて大きく、触媒調製時に非常に神経を使うことになる。また、添加量の多い他の成分の原料に含まれるアルカリ金属および/またはアルカリ土類金属の影響により、触媒の活性は望ましいものにならないのが現実である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術の問題点を解決して、プロピレンからアクロレインおよびアクリル酸を、あるいは、イソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物からメタクロレインおよびメタクリル酸を、効率よく製造する方法を提供しようとするものである。

【0011】本発明の一つの目的は、プロピレン、またはイソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物を気相接触酸化して、アクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸を高収率で製造することができる方法を提供することである。

【0012】本発明の他の目的は、プロピレン、またはイソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物を気相*

$\text{Mo, W, Bi, Fe, A, B, C, D, O}$ ----- (I)

(式中、Moはモリブデン、Wはタングステン、Biはビスマス、Feは鉄、Aはコバルトおよびニッケルから選ばれる少なくとも1種の元素、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Cはリン、テルル、ヒ素、ホウ素、ニオブ、アンチモン、スズ、鉛、マンガン、セリウムおよび亜鉛から選ばれる少なくとも1種の元素、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、またa、b、c、d、e、f、g、hおよびxはそれぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子数を表し、 $a=2\sim 12$ 、 $b=0\sim 10$ 、 $a+b=12$ としたとき、 $c=0.1\sim 10$ 、 $d=0.1\sim 10$ 、 $e=2$

4

*接触酸化して、アクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸を製造する際に、ホットスポット部における蓄熱を抑制して上記不飽和アルデヒドおよび不飽和酸の収率の向上を図るとともに、触媒の劣化を防止して触媒を長時間にわたって安定に使用できるような方法を提供することである。本発明の別の目的は、プロピレン、またはイソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物を気相接触酸化する際に、高負荷反応条件下においてもホットスポット部における蓄熱を抑制することができ、アクロレインおよびアクリル酸、または、メタクロレインおよびメタクリル酸を、高い生産性をもって製造することが可能な方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明の気相接触酸化のような発熱反応においては、従来、使用触媒の寸法を大きくすると触媒間の熱伝導が妨げられ、かえつてホットスポット部の温度が高くなると考えられていた。しかし、本発明者らの研究にれば、触媒寸法を大きくするとむしろホットスポット部の温度が低下すること、また、複数種の寸法の異なる(i. e. 占有容積が異なる)触媒を反応管の軸方向に複数個に分割された反応帯に原料ガス入口側より出口側に向かつてより寸法が小さくなるように配置すると上記目的が達成できること、が判明した。

【0014】斯くして、本発明によれば、固定床多管型反応器を用いてプロピレン、またはイソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物を分子状酸素または分子状酸素含有ガスにより気相接触酸化して対応する不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造する方法において、

(イ) 触媒として、一般式

【0015】

【化2】

~ 20 、 $f=0.005\sim 3$ 、 $g=0\sim 4$ 、 $h=0.5\sim 30$ 、 x =各元素の酸化状態によつて定まる数値、である)で表される複合酸化物の複数種の相異なる占有容積を有するものを使用し、

(ロ) 固定床多管型反応器の各反応管内に管軸方向に複数個の反応帯を設け、

(ハ) 上記の相異なる占有容積を有する複数種の触媒を原料ガス入口側から出口側に向かつて占有容積がより小さくなるように上記の複数個の反応帯に充填する、ことを特徴とする方法が提供される。

【0016】本発明で使用する出発原料は、プロピレン、またはイソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化

合物である。すなわち、本発明の一つの態様に従えば、プロピレンを気相接触酸化することによつてアクロレインおよびアクリル酸を製造することができ、本発明の他の態様に従えば、イソブチレン、*t*-ブタノールおよびメチル-*t*-ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物を気相接触酸化することによつてメタクロレインおよびメタクリル酸を製造することができる。

【0017】本発明において、固定床多管型反応器を使用し、各反応管内に管軸方向に複数個の反応帯（触媒充填部すなわち触媒層）を設ける。反応帯の数は、多いほど良好な結果が得られるが、工業的には2～5程度で充分である。

【0018】各反応帯の最適な長さもしくは最適な長さ比は、充填する触媒の寸法によつて変わるので、全体として最適な収率が得られるように適宜決定すればよい。また、各反応管の内径は15～40mm程度である。

【0019】本発明においては、前記一般式（I）によ*

$$V = (4/3) \times \pi \times (R/2)^3 \quad (\text{mm}^3)$$

（式中、R（mm）は直径を表す）

によつて表すことができる。従つて、球状触媒の場合、その直径（R）を変更することによつて占有容積が異なる触媒を調製することができる。特に、本発明においては、直径（R）を3～15mmの範囲内で変更することによつて調製した球状触媒が好適に使用される。 ※

$$V = \pi \times (R/2)^2 \times L \quad (\text{mm}^3)$$

（式中、R（mm）は直径を表し、L（mm）は長さを表す）

によつて表すことができる。従つて、円柱状触媒の場合、その直径（R）および／または長さ（L）を変更することによつて占有容積が異なる触媒を調製することができる。特に、本発明においては、直径（R）および／または長さ（L）を3～15mmの範囲内で変更すること★

$$V = \pi \times (R'/2)^2 \times L' \quad (\text{mm}^3)$$

（式中、R'（mm）は外径を表し、L'（mm）はリングの高さを表す）

によつて表すことができる。従つて、リング状触媒の場合、その外径（R'）および／またはリング高さ（L'）を変更することによつて占有容積が異なる触媒を調製することができる。特に、本発明においては、外径（R'）および／またはリング高さ（L'）を3～15mmの範囲内で変更することによつて調製したリング状触媒が好適に使用される。

【0027】リング状触媒の場合、空筒部の直径（すなわち内径）は、占有容積に影響を与えるものではなく、任意の値をとることができる。

【0028】上記球状、円柱状またはリング状触媒において、直径（R）、外径（R'）、長さ（L）およびリング高さ（L'）が3mm未満の場合には、触媒粒子が小さすぎてホットスポット部の温度が上昇する傾向を生ずる。一方、これらが15mmを超える場合には、触媒粒子が大きすぎて反応管への充填が困難となり、また選、択率を高めても原料の転化率が低下して結果的に目的生

*つて表される複合酸化物から成る触媒として、複数種の寸法を有するもの即ち複数種の相異なる占有容積を有するものを用意し、これらの触媒を上記複数個の反応帯に原料ガス入口側から出口側に向かつて占有容積がより小さくなるように充填すること、が重要である。

【0020】本発明において使用する触媒の形状については特に制限はなく、球状、円柱状（ベレット状）あるいはリング状など、いずれでもよい。もちろん、球状の場合、真球である必要はなく、実質的に球状であればよい。円柱状あるいはリング状の場合も同様である。

【0021】本発明でいう「占有容積」とは、触媒を反応帯に充填した時、各触媒粒子が占める空間を意味する。具体的には、触媒粒子が球状の場合、その占有容積（V）は式

【0022】

【数1】

20※【0023】触媒粒子が円柱状の場合、その占有容積は式

【0024】

【数2】

（mm³）

★とによつて調製した円柱状触媒が好適に使用される。

【0025】触媒粒子がリング状の場合、その占有容積は式

30【0026】

【数3】

（mm³）

成物の収率が低下する傾向を生ずる。

【0029】なお、上記直径（R）、外径（R'）、長さ（L）およびリング高さ（L'）は、いずれも、各反応帯に充填した触媒粒子の直径、外径、長さおよびリング高さの平均値を意味する。また、本発明にいう「占有容積」も各反応帯に充填した触媒粒子の占有容積の平均値を意味する。

40【0030】本発明において相異なる占有容積を有する複数種の触媒を複数個の反応帯に原料ガス入口側から出口側に向かつて占有容積がより小さくなるように充填するに際しては、特に、隣接する2つに反応帯の占有容積の比が特定範囲にあるように調整することがホットスポット部における蓄熱の防止など点から好ましい。

【0031】例えば、2つの隣接する反応帯のうち、原料ガス入口側により近い反応帯の占有容積をV₁とし、出口側により近い反応帯の占有容積をV₂とすると、V₁ / V₂ が1.2 / 1～6.4 / 1となるようにするのが好ま

7

しい。通常、 $V_1/V_2=1.3/1\sim 2.7/1$ である。

【0032】上記 V_1/V_2 が $1.2/1$ より小さい場合には、ホットスポット部の蓄熱の防止が十分でなく、反応帯を複数個設けることの意義がなくなる。一方、これが $6.4/1$ より大きい場合には、占有容積の小さいほうの反応帯におけるホットスポットの発生またはホットスポット部の蓄熱を防止するために低い生産性に甘んじる必要が生じ、また反応帯での圧力損失が大きくなる。

【0033】本発明において、複数個の反応帯に充填する複数種の触媒の組成は、同一でも、あるいは一般式 (I) の範囲内で異なつていてもよい。

【0034】本発明において、複数個の反応帯に充填する複数種の触媒の形状は、同一であつても、あるいは異なつていてもよい。例えば、反応帯の数が2の場合、球状-円柱状、球状-リング状あるいは円柱状-リング状などのように、異なる形状の触媒を組み合わせ使用することができる。さらに、同一反応帯に異なる形状の触媒を組み合わせ使用することもできるが、通常、同一反応帯には同一形状の触媒を充填するのがよい。

【0035】本発明に従つて、一般式 (I) で表される複合酸化物から成る、相異なる占有容積を有する、複数種の触媒を、原料ガス入口側から出口側に向かつて占有容積がより小さくなるように複数個の反応帯に充填することにより、ホットスポットの発生もしくはホットスポット部における蓄熱を抑制することが可能となり、また入口側では選択率を低下させずに反応率を上げ、出口側で反応を完結することができるようになる。

【0036】さらに、反応管入口と出口との間の圧力損失を低下させることができるので、送風機の電力費の低下など省エネルギー化を達成することができる。

【0037】更にまた、ホットスポットが分散されホットスポット部の温度が低下するので、触媒性能の低下が防止され、いわゆるランニングコストの低減が可能となるばかりでなく、触媒寿命が延長されるなどの効果も得ることができる。

【0038】通常、モリブデン含有触媒を反応に使用するとモリブデン成分は容易に還元されて昇華される。昇華は、高温下ほど、また原料ガス中の水蒸気分圧が高いほど、起りやすく、このためホットスポット部およびその付近におけるモリブデンの昇華量が大きく、これによつて触媒性能の低下も大きくなる。ところが、本発明の場合には、ホットスポットが分散されホットスポット部の温度が低下されるので、モリブデン成分の昇華が防止され、触媒の劣化が防止され、ひいては触媒寿命が延ばされることになる。

【0039】本発明で使用する触媒は、この種の触媒の調製に一般に使用されている方法および原料を用いて調製することができる。例えば、一般式 (I) の各元素成分を含有する化合物、例えばアンモニウム塩、硝酸塩などの如き化合物を水溶液の形で、あるいはそのままの形

8

で、混合してよく混練し、加熱によつて乾燥した後、 $350\sim 600^\circ\text{C}$ 程度の温度で焼成することによつて、目的とする触媒を調製することができる。

【0040】触媒の成型方法についても特に制限はなく、押出成型法または打錠成型法などによつて成型することができる。或る場合には、不活性な多孔性担体に一般式 (I) で表される複合酸化物を触媒活性成分として担持させてもよい。この不活性な多孔性担体としては、不活性で多孔性のものであるいは多孔性に造粒できるものであればいずれも使用可能であり、例えば α -アルミナ、シリコンカーバイド、軽石、シリカ、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどを挙げることができる。

【0041】本発明において、複数個の反応帯に充填する複数種の触媒の形態については、同一であつても異なつていてもよく、例えば反応帯の数が2の場合、成型触媒と担持型触媒とを組み合わせ使用することができる。

【0042】本発明における気相接触酸化反応は、通常の単流通法でも、あるいはリサイクル法であつてもよく、またこの種の反応に一般に用いられている条件下に実施することができる。例えば、出発原料としてのプロピレン、またはイソブチレン、 t -ブタノールおよびメチル- t -ブチルエーテルから選ばれる少なくとも1種の化合物 $1\sim 10$ 容量%、分子状酸素 $3\sim 20$ 容量%、水蒸気 $0\sim 60$ 容量%、不活性ガス(窒素、炭酸ガスなど) $20\sim 80$ 容量%などからなる混合ガスを、前記触媒上に $250\sim 450^\circ\text{C}$ の温度で、常圧 ~ 10 気圧の圧力下で、 $300\sim 5000\text{ hr}^{-1}$ (STP) の空間速度で、導入することによつて酸化反応を行う。

【0043】本発明によれば、原料濃度を上げたり、空間速度を上げたりする高負荷反応条件下においても、ホットスポットの発生もしくはホットスポット部における蓄熱を効果的に抑制できるので、従来法に比べて特に著しい好結果が得られる。

【0044】

【発明の効果】本発明に従つて、一般式 (I) で表される複合酸化物から成る複数種の相異なる占有容積を有する触媒を、反応管内に管軸方向に設けられた複数個の反応帯に、原料ガス入口側から出口側に向かつて占有容積がより小さくなるように順次配置することによつて、

(a) ホットスポットの発生もしくはホットスポット部における蓄熱を抑制することができる、

(b) ホットスポット部における過度の酸化反応が防止され、高選択率かつ高収率で目的とする不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を得ることができる、

(c) 熱負荷による触媒の劣化が防止され、触媒を長期間安定して使用することができる。

【0045】(d) 高原料濃度、高空間速度などのような高負荷の反応条件下でも目的とする不飽和アルデヒドおよび不飽和酸を製造できることから、生産性を大幅に

上げることができる、

(e) 触媒層の圧力損失を低く抑えることができる、などのような効果が得られる。

【0046】従つて、本発明の方法は、不飽和アルデヒドおよび不飽和酸、具体的には、アクロレインおよびアクリル酸、あるいは、メタクロレインおよびメタクリル酸、の製造に極めて有用な方法である。

【0047】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。

選択率 (モル%) =

$$\frac{\text{生成した不飽和アルデヒドまたは不飽和酸のモル数}}{\text{反応した出発原料のモル数}} \times 100$$

【0051】

合計収率 (モル%) =

$$\frac{\text{生成した不飽和アルデヒドおよび不飽和酸のモル数}}{\text{供給した出発原料のモル数}} \times 100$$

【0052】

【数7】

接触時間 (秒) =

$$\frac{\text{充填した触媒の見かけ容積 (l)}}{\text{原料ガス流量 (l/hr)}} \times 3600$$

* 0℃、1気圧換算

【0053】参考例1

(触媒の調製) 蒸留水4500mlを加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム2124gおよびパラタングステン酸アンモニウム648gを溶解して水溶液(A)を得た。

【0054】別に、硝酸コバルト1400gを蒸留水500mlに溶解して溶液(B)を、硝酸第二鉄486gを蒸留水400mlに溶解して溶液(C)を、また硝酸ビスマス584gを、濃硝酸120mlを加えて酸性にした蒸留水600mlに溶解して溶液(D)を、それぞれ調製した。これら硝酸塩水溶液(B)、(C)および(D)を混合し、その混合液を、上記水溶液(A)を激しく攪拌しながら、これに滴下した。続いて、20重量%の二酸化ケイ素を含有するシリカゾル542gおよび水酸化カリウム4.04gを蒸留水200mlに溶解した水溶液を加えた。

【0055】生成した懸濁液を加熱攪拌しながら蒸発乾固した後、粉碎し、ふるいにかけて約150μmの粉体を得た。

【0056】次いで、特開昭64-85139号公報記載の遠心流動コーティング法(例1-1-1参照)に準じて造粒を行った。すなわち、平均直径1mmのα-アルミナ球状粒子を遠心流動コーティング装置に投入し、

*【0048】なお、本発明における転化率、選択率、単流収率および接触時間はそれぞれ次の通り定義される。

【0049】

【数4】

転化率 (モル%) =

$$\frac{\text{反応した出発原料のモル数}}{\text{供給した出発原料のモル数}} \times 100$$

【0050】

*10 【数5】

【数6】

20 続いて上記粉体の一部と結合剤としての蒸留水を用い90℃の熱風を通して平均直径5mmの球状に造粒した。この粒子を120℃で一晩乾燥した後、空気流通下450℃で6時間焼成して触媒(1)を得た。

【0057】この触媒の組成は、酸素を除いた原子比で

【0058】

【化3】 $\text{Mo}_{1.0}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_4\text{K}_{0.06}\text{Si}_{1.5}$ であった。

【0059】上記粉体の一部を上記と同じ方法により平均直径8mmに成型した後、焼成して触媒(2)を得た。

【0060】触媒(1)および触媒(2)の寸法および占有容積を、以下の触媒(3)～(17)とともに表4に示した。

【0061】(酸化反応)

熱媒体としての熔融塩を循環させるためのジャケットおよび触媒層温度を測定するための熱電対を管軸に設置した、平均直径25mmのステンレス製(SUS-304)反応管に、上記触媒(2)の1300mlを充填した。熔融塩温度を320℃に保つてプロピレン6容量%、酸素10.2容量%、水蒸気5容量%および窒素78.8容量%からなる混合ガスを接触時間2.2秒で通し、反応させた。

【0062】反応中の触媒層圧力損失、ホットスポット部の温度および収率を求め、その結果を表1に示した。

【0063】参考例2 参考例1(酸化反応)において、原料ガスとしてプロピレン9容量%、酸素15容量%、水蒸気10容量%および窒素66容量%からなる混合ガスを使用した以外は、参考例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

50 【0064】参考例3

参考例1(酸素反応)において、触媒(2)の代わりに触媒(1)を使用し、また反応温度を310℃に変更した以外は、参考例1と同様に反応を行った。

【0065】参考例4

参考例2において、触媒(2)の代わりに触媒(1)を使用し、また反応温度を290℃に変更した以外は、参考例2と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0066】参考例5

参考例1において、触媒(2)の代わりに触媒(1)を使用し、反応温度を350℃に変更し、さらに原料ガスとしてイソブチレン7容量%、酸素13.2容量%、水蒸気10容量%および窒素69.8容量%からなる混合ガスを使用した以外は、参考例1と同様に反応を行った。結果を表1に示す。

【0067】ホットスポット部の温度が非常に高くなり、反応温度を290℃まで下げてもホットスポット部の温度が徐々に上昇し、反応は困難であった。また、触媒(2)の場合、生産性を上げるためにイソブチレン濃度を上げたところ、反応続行が不可能となった。

【0068】

【実施例1】参考例1で使用したと同じ反応器の原料ガス出口部に平均直径5mmの触媒(1)650mlを、一方、入口部に平均直径8mmの触媒(2)650mlを、それぞれ充填した。熔融塩温度を320℃とし、プロピレン9容量%、酸素15容量%、水蒸気10容量%および窒素66容量%からなる混合ガスを接触時間2.2秒で導入して、反応させた。結果を表2に示す。

【0069】表2の結果から、高い原料濃度でもホットスポット部の温度が低く抑えられ、選択率が良好であり、また触媒層の圧力損失が低く抑えられていることが理解される。

【0070】比較例1

実施例1において、反応管の原料ガス入口部に充填する触媒(2)の代わりに、触媒(1)と直径5mmのアルミナボールとの約2:1容量比の混合物を使用した以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

【0071】表2にみられるように、ホットスポット部の温度が上流側でかなり高く、圧力損失が大きく、また選択率が低かった。

【0072】

【実施例2】実施例1において、接触時間を1.6秒に変更した以外は、実施例1と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

【0073】表2の結果から、生産性を向上させるため空間速度を上げても、本発明の目的を達成できることが理解される。

【0074】

【実施例3】参考例1(触媒の調製)において得られた粉体を、直径5mm、高さ5mmの円柱状に打錠成型

し、460℃で6時間空気雰囲気下で焼成した以外は、参考例1と同様に触媒(3)を調製した。同様にし、直径6mm、高さ6mmの円柱状に打錠成型し、460℃で6時間空気雰囲気下で焼成して触媒(4)を、また直径8mm、高さ8mmの円柱状に打錠成型し、480℃で6時間空気雰囲気下で焼成して触媒(5)を、それぞれ調製した。

【0075】管の直径が30mmである以外は実施例1で使用したと同じ反応管に、原料ガス入口側から出口側に向かつて触媒(5)、触媒(4)および触媒(3)の順に、それぞれ500ml、450mlおよび900ml充填した。

【0076】以下、実施例1と同様に反応を行い、結果を表2に示した。

【0077】

【実施例4】参考例1(触媒調製)において得られた粉体を、平均直径6mm、平均高さ6mmの円柱状に打錠成型し、460℃で6時間空気雰囲気下で焼成した以外は、参考例1と同様に触媒(6)を調製した。同様にし、平均直径8mm、平均高さ8mmの円柱状に打錠成型し、460℃で6時間空気雰囲気下で焼成して触媒(7)を、また平均直径10mm、平均高さ10mmの円柱状に打錠成型し、480℃で6時間空気雰囲気下で焼成して触媒(8)を、それぞれ調製した。管軸に熱電対が設置され且つ熔融塩浴に浸漬された内径38mmのSUS-304製反応管に、原料ガス入口側から出口側に向かつて触媒(8)、触媒(7)、触媒(6)および触媒(3)の順に、それぞれ700ml、700ml、500mlおよび1100ml充填した。この反応管にプロピレン8容量%、酸素14容量%、水蒸気10容量%、および窒素および不活性ガス68容量%の混合ガスを接触時間2.4秒で導入して反応を行った。結果を表2に示す。

【0078】比較例2

実施例4において、触媒(8)、(7)、(6)および(3)の4層から成る触媒層の代わりに、3000mlの触媒(7)のみからなる触媒層を用いた以外は、実施例4と同様に反応を行った。結果を表2に示す。

【0079】表2にみられるように、実施例4に比べて、最大ホットスポット温度を示す位置が反応ガス入口側に移り、ホットスポット部温度が413℃と高くなり、転化率及びアクリル酸とアクロレインとの合計単流収率が低下した。

【0080】

【実施例5】参考例1(触媒調製)において得られた粉体を球状に成型した以外は、参考例1と同様に触媒(11)(平均直径6mm)および触媒(12)(平均直径7mm)を調製した。

【0081】次いで、実施例1において、触媒(1)および触媒(2)の代わりにそれぞれ触媒(11)および

触媒(12)を使用した以外は、実施例1と同様にして反応を行つた。結果を表2に示す。

【0082】表2の結果から、実施例1より反応温度が高い場合にも良好な収率が得られることがわかる。

【0083】比較例3

実施例5において、触媒(12)のみを1300ml充填した以外は、実施例5と同様にして反応を行つた。反応温度330℃において、プロピレン転化率93.4モル%、アクロレインとアクリル酸の合計単流収率88.7モル%及びホットスポット温度393℃なる結果が得られた。

【0084】比較例4

実施例5において、触媒(11)のみを1300ml充填した以外は、実施例5と同様にして反応を行つた。反応温度を295℃まで下げたにもかかわらずホットスポット温度が上昇を続け、反応の続行が不可能となつた。

【0085】

【実施例6】内径25mmの反応管の原料ガス入口側から出口側に向かつて、実施例1の触媒(2)300ml、実施例5の触媒(11)300mlおよび実施例1の触媒(1)600mlを充填した。

【0086】以下、溶融塩温度を315℃にした以外は、実施例1と同様に反応を行つた。結果を表2に示す。

【0087】表2の結果から、反応帯の数を増やすことによつて良好な結果が得られることがわかる。

【0088】

【実施例7】参考例1(触媒調製)において、硝酸コバルトの量を変えたこと、水酸化カリウムの代わりに硝酸セシウムを用いたこと、また空気流通下500℃で6時間焼成を行つたこと以外は、参考例1と同様にして触媒(13)(平均直径5mm)を調製した。この触媒(13)の組成は、酸素を除いた原子比で

【0089】

【化4】 $\text{Mo}_{10}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_7\text{Cs}_{0.06}\text{Si}_{1.5}$ であつた。

【0090】また、上記と同じ粉体を平均直径8mmに成型したのち520℃で6時間焼成した以外は、上記と同様にして、触媒(14)を調製した。

【0091】実施例1で用いたと同じ反応器に、原料ガス入口部に触媒(14)750mlを、出口部に触媒(13)750mlを、それぞれ充填し、これにイソブチレン7容量%、酸素15容量%、水蒸気10容量%お

よび窒素68容量%から成る混合ガスを、溶融塩温度350℃、接触時間2.2秒の条件下に導入して、反応を行つた。結果を表3に示す。

【0092】比較例5

実施例7において、触媒(13)のみを1500ml充填した以外は、実施例7と同様に反応を行つたところ、触媒層内で暴走反応が起こつた。

【0093】比較例6

実施例7において、触媒(13)と平均直径5mm、平均長さ5mmの磁製ラシヒリングとの2:1容量比の混合物750mlを原料ガス入口部に、また触媒(13)を出口部に、それぞれ充填した以外は、実施例7と同様にして反応を行つた。結果を表3に示す。

【0094】

【実施例8】実施例3において得られた粉体を、外径8mm、リング長さ8mm、肉厚3mm(内径2mm)のリング状に打錠成型した以外は、触媒(5)と同様にして触媒(15)を調製した。

【0095】以下、実施例3において、触媒(5)の代わりに触媒(15)を使用した以外は、実施例3と同様にして反応を行つた。結果を表2に示す。

【0096】

【実施例9】参考例1(触媒調製)において、硝酸コバルトの量を変更したこと、硝酸ニッケルを添加したこと、氷酸化カリウムの代わりに硝酸ルビジウムおよび硝酸バリウムを使用したこと、そして酸化セリウムをスラリー調製段階の最後に添加したこと以外は、参考例1(触媒調製)と同様にして粉体を得た。

【0097】この粉体を直径8mmおよび直径5mmの球状に成型し、それぞれ、触媒(16)および触媒(17)を得た。触媒の焼成条件は、いずれも、空気流通下475℃、7時間であつた。

【0098】上記触媒の組成は、酸素を除いた原子比で

【0099】

【化5】 $\text{Mo}_{10}\text{W}_2\text{Bi}_1\text{Fe}_1\text{Co}_3\text{Ni}_2\text{Rb}_{0.1}\text{Ba}_{0.1}\text{Ce}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$ であつた。

【0100】実施例1において、触媒(2)の代わりに触媒(16)を、また触媒(1)の代わりに触媒(17)を用い、実施例1と同様の反応を行つた。結果を表2に示す。

【0101】

【表1】

表1

	球状触媒 の直径 (mm)	プロピレン の濃度 (容量%)	溶融塩 温度 (℃)	プロピレン の転化率 (モル%)	選択率 (モル%)		アクロレイン+ アクリル酸 合計単流収率 (モル%)	ホットスポット 部の温度 (℃)	圧力 損失 (mmHg)
					アクロ レイン	アクリ ル酸			
参考例1	8	6	320	88.3	87.2	9.3	85.2	366	85
参考例2	8	9	320	81.6	88.7	8.8	79.6	389	87
参考例3	5	6	310	98.3	88.6	9.6	94.5	381	180
参考例4	5	9	290	*	*	*	*	-	173
	球状触媒 の直径 (mm)	イソブチレ ンの濃度 (容量%)	溶融塩 温度 (℃)	イソブチレ ンの転化率 (モル%)	選択率 (モル%)		単流収率 (モル%)	ホットスポット 部の温度 (℃)	圧力 損失 (mmHg)
参考例5	5	7	350	*	*	*	*	-	132

* 反応続行不可能

【0102】

【表2】

表2

	実施例1	比較例1	実施例2	実施例3
触媒充填方法(入口→出口)(ml)				
第1層	(2) 850	(X) 650	(2) 650	(5) 500
第2層	(1) 650	(1) 650	(1) 650	(4) 450
第3層	—	—	—	(3) 900
第4層	—	—	—	—
反応管径 (mm)	25	25	25	30
プロピレン濃度 (モル%)	9	9	9	9
接触時間 (秒)	2.2	2.2	1.6	2.2
反応温度 (℃)	320	320	330	320
プロピレン転化率 (モル%)	97.8	97.7	97.4	98.0
選択率 (モル%)				
アクロレイン	85.1	81.2	83.6	81.9
アクリル酸	10.7	12.6	11.6	12.5
アクロレイン+アクリル酸 合計単流収率 (モル%)	93.7	91.6	92.7	92.5
ホットスポット温度 (℃)	387/(1)	418/(1)	396/(1)	398/(1)

【0103】

【表3】

表2-(続き)

	実施例4	比較例2	実施例5	比較例3
触媒充填方法(入口→出口)(ml)				
第1層	(8) 700	(7)3000	(12) 650	(12) *
第2層	(7) 700	—	(11) 650	
第3層	(6) 500	—	—	
第4層	(3)1100	—	—	
反応管径 (mm)	38	38	25	25
プロピレン濃度 (モル%)	8	8	9	9
接触時間 (秒)	2.4	2.4	2.2	2.2
反応温度 (℃)	320	325	325	330
プロピレン転化率 (モル%)	98.3	91.2	97.7	93.4
選択率 (モル%)				
アクロレイン	78.2	87.1	85.6	86.5
アクリル酸	15.3	9.4	9.8	8.5
アクロレイン+アクリル酸 合計単流収率 (モル%)	91.9	88.0	93.2	88.7
ホットスポット温度 (℃)	398/(1)	413/(1)	392/(1)	393

【0104】

【表4】

表2-(続き)

	比較例4	実施例6	実施例8	実施例9
触媒充填方法(入口→出口)(ml)				
第1層	(11) **	(2) 300	(15) 500	(16) 650
第2層		(11) 300	(4) 750	(17) 650
第3層		(1) 600	(3) 900	—
第4層		—	—	—
反応管径 (mm)	25	25	30	25
プロピレン濃度 (モル%)	9	9	9	9
接触時間 (秒)	2.2	2.2	2.2	2.2
反応温度 (°C)	295	315	320	325
プロピレン転化率 (モル%)	反応不可能	98.0	98.3	97.5
選択率 (モル%)				
アクロレイン		85.7	82.6	84.8
アクリル酸		10.0	12.0	10.7
アクロレイン+アクリル酸 合計単流収率 (モル%)		93.8	93.0	93.1
ホットスポット温度 (°C)	著しく上昇	389/(2)	395/(1)	391(1)

(X): 触媒 (1) 430mlとアルミナボール220mlとの混合物。

*: 触媒 (12) 単層 (1300)

** : 触媒 (11) 単層 (1300)

ホットスポット温度の387/(1)とは、反応管のうち最も高いホットスポット温度を示すものが第1層であり、その温度が387°Cであることを示す。

触媒充填方法における、(2) 650とは触媒 (2) を650ml充填したことを示す。

【0105】

30 【表5】

表3

	実施例7	比較例5	比較例6
<u>触媒充填方法(入口→出口)(ml)</u>			
第1層	(14) 750	(13) 1500	(Y) 750
第2層	(13) 750	—	(13) 750
第3層	—	—	—
第4層	—	—	—
反応管径 (mm)	25	25	25
イソブチレン濃度 (モル%)	7	7	7
接触時間 (秒)	2.2	2.2	2.2
反応温度 (℃)	350	350	350
イソブチレン転化率 (モル%)	98.3	*	98.2
<u>選択率 (モル%)</u>			
MAC	83.2	—	81.1
MAA	3.8	—	4.5
MAC+MAA			
合計単流収率 (モル%)	85.5	—	84.1
ホットスポット温度 (℃)	402/(1)	—	427/(2)

Y : 触媒 (13) 430ml と磁製ラシヒリング 220ml との混合物

* : 暴走反応が発生した。

MAC : メタクロレイン

MAA : メタクリル酸

触媒充填方法における触媒の種類および量、ならびにホットスポット部の温度については表2と同じ。

【0106】

【表6】

表 4

触媒番号	形 状	寸 法 (mm)			占有容積 (mm ³)
		R	L	L'	
(1)	球状	5	-	-	65.45
(2)	球状	8	-	-	268.05
(3)	円柱状	5	5	-	98.17
(4)	円柱状	6	6	-	169.65
(5)	円柱状	8	8	-	402.12
(6)	円柱状	6	6	-	169.65
(7)	円柱状	8	8	-	402.12
(8)	円柱状	10	10	-	785.40
(11)	球状	6	-	-	113.10
(12)	球状	7	-	-	179.59
(13)	球状	5	-	-	65.45
(14)	球状	8	-	-	268.08
(15)	リング状	8*	-	8	402.12
(16)	球状	8	-	-	268.08
(17)	球状	5	-	-	65.45

R : 平均直径

L : 平均長さ

L' : 平均リング高さ

* : 平均外径 (R')

【0107】実施例10-1～10-8および比較例A～P組成を表5-1に示すように変更したこと以外は参考例1の方法に従って種々の触媒を調製し、これらの触媒を、表5-1に示すように、反応管内に複層（実施例10-1～10-8）または単層（比較例A～P）に充*

30* 充填し、実施例1の方法に従って反応を行った。結果を表5-2に示した。

【0108】

【表7】

表5-1

	触媒の組成比								充填方法
	Mo	V	Bi	Fe	A	B	C	D	
実施例10-1 比較例A 比較例B	10	2	1.5	2.0	Co 3 Ni 3	K 0.1 Cs 0.05	Ce 2	Si 2.0	複層: 650ml (8mmφ) + 650ml (5mmφ) 単層: 1300ml (8mmφ) 単層: 1300ml (5mmφ)
実施例10-2 比較例C 比較例D	12	0	1.8	1.0	Co 1 Ni 5	Na 0.1 Rb 0.05	-	Al 3.0	複層: 650ml (8mmφ) + 650ml (5mmφ) 単層: 1300ml (8mmφ) 単層: 1300ml (5mmφ)
実施例10-3 比較例E 比較例F	12	0	1.0	2.0	Co 3 Ni 1	Na 0.1 Ba 0.1	P 0.1	Si 1.5 Ti 0.5	複層: 650ml (8mmφ) + 650ml (5mmφ) 単層: 1300ml (8mmφ) 単層: 1300ml (5mmφ)
実施例10-4 比較例G 比較例H	11	1	0.5	1.5	Co 2 Ni 4	K 0.1 Ca 0.05	Mn 0.5	Si 1.5	複層: 650ml (8mmφ) + 650ml (5mmφ) 単層: 1300ml (8mmφ) 単層: 1300ml (5mmφ)

【0109】

50 【表8】

表5-1-(続き)

	触媒の組成比								充填方法
	No	V	Bi	Fe	A	B	C	D	
実施例10-5 比較例I 比較例J	11	1	2.0	1.0	Co 6	K 0.05 Cs 0.01	P 0.1	Ti 1.0 Zr 0.5	複層: 650ml (8mmφ) + 650ml (5mmφ) 単層: 1300ml (8mmφ) 単層: 1300ml (5mmφ)
実施例10-6 比較例K 比較例L	12	0	2.0	1.5	Co 5 Ni 3	Na 0.1 Rb 0.05	Zn 1	Si 1.5	複層: 650ml (8mmφ) + 650ml (5mmφ) 単層: 1300ml (8mmφ) 単層: 1300ml (5mmφ)
実施例10-7 比較例M 比較例N	10	2	1	1.5	Co 6 Ni 3	Cs 0.3	-	Si 3.0 Al 2.0	複層: 650ml (8mmφ) + 650ml (5mmφ) 単層: 1300ml (8mmφ) 単層: 1300ml (5mmφ)
実施例10-8 比較例O 比較例P	10	2	1.5	1	Ni 4	Na 0.1 Rb 0.05	Mn 1	Si 2.0 Ti 1.0	複層: 650ml (8mmφ) + 650ml (5mmφ) 単層: 1300ml (8mmφ) 単層: 1300ml (5mmφ)

【0110】

【表9】

表5-2

	反応 温度 (℃)	プロピレン 転化率 (モル%)	選択率 (モル%)		アクリレン とアクリル酸と の合計単流収率 (モル%)	ホット スポット 温度 (℃)
			アクリ レン	アクリ ル酸		
実施例10-1	320	97.5	84.0	10.9	92.5	388
比較例A	330	88.7	86.5	8.5	84.3	394
比較例B	320	98.7	73.8	17.2	89.8	410
実施例10-2	320	98.0	82.4	12.3	92.8	392
比較例C	320	87.4	88.0	7.5	83.5	385
比較例D	295	反応不可能				著しく上昇
実施例10-3	320	98.3	83.0	11.2	92.6	394
比較例E	320	91.0	86.7	8.5	86.6	381
比較例F	295	反応不可能				著しく上昇
実施例10-4	330	97.3	84.0	10.6	92.0	397
比較例G	340	90.2	86.0	9.0	85.7	398
比較例H	320	98.0	77.4	14.6	90.2	412
実施例10-5	315	97.8	81.0	13.9	92.8	392
比較例I	330	89.5	87.0	8.2	85.2	389
比較例J	305	98.5	75.5	15.7	90.2	403
実施例10-6	320	98.3	82.2	12.4	93.0	395
比較例K	330	90.4	86.8	8.3	86.0	381
比較例L	295	反応不可能				著しく上昇
実施例10-7	320	97.8	85.0	10.3	93.2	387
比較例M	320	89.1	88.0	7.5	85.5	377
比較例N	310	98.5	77.0	13.8	89.4	408
実施例10-8	320	97.3	82.8	12.3	92.5	398
比較例O	330	87.6	88.5	7.3	83.9	392
比較例P	315	97.8	79.5	14.0	91.4	413

フロントページの続き

(51) Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 7 C 45/37

47/22

A 9049-4H

H 9049-4H

J 9049-4H

51/21

6742-4H

57/05

6742-4H

// C 0 7 B 61/00

3 0 0

(72)発明者 内田 伸一

東京都千代田区内幸町 1 丁目 2 番 2 号 日

本触媒化学工業株式会社内

(72)発明者 青木 幸雄

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 日本触媒化学工業株式会社触媒研究所
内

